

Université Constantine 1 — Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Module : Structure de la Matière (Chimie I) | L1 Chimie | 2025/2026

Corrigé du Travaux Dirigés N° 5

Structure électronique de l'atome et classification périodique

Enseignante : Dr. ZERDOUM Radia

Ce corrigé propose une démarche détaillée pour chacun des douze exercices du TD 5, organisés selon les quatre sous-séquences du package StudioX-MIT. Les étapes de raisonnement, les formules utilisées et les calculs intermédiaires sont explicités afin de permettre une auto-correction et une révision efficaces.

Sous-séquence 5.1 — Dualité onde-corpuscule et nombres quantiques**Exercice 1 — Longueurs d'onde de De Broglie****Rappel de cours**

$\lambda = h / (m \cdot v)$ — la longueur d'onde associée est d'autant plus grande que la quantité de mouvement $p = m \cdot v$ est faible.

Le caractère ondulatoire n'est observable que si λ est comparable à la dimension des objets rencontrés (fentes, plans réticulaires d'un cristal).

Question 1 — Électron de l'atome d'hydrogène

$$\lambda = h / (m_e \cdot v) = 6,626 \times 10^{-34} / (9,11 \times 10^{-31} \times 2,2 \times 10^6) \\ = 6,626 \times 10^{-34} / 2,00 \times 10^{-24}$$

$$\lambda \approx 3,3 \times 10^{-10} \text{ m} = 0,33 \text{ nm}$$

Question 2 — Balle de tennis

$$m = 60 \text{ g} = 0,060 \text{ kg} \rightarrow p = 0,060 \times 30 = 1,8 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\lambda = 6,626 \times 10^{-34} / 1,8$$

$$\lambda \approx 3,7 \times 10^{-34} \text{ m}$$

Question 3 — Commentaire

Pour l'électron, $\lambda \approx 0,33 \text{ nm}$ est de l'ordre des distances interatomiques dans un cristal ($\approx 0,2 \text{ nm}$) : la diffraction est observable, ce qu'ont établi les expériences de Davisson et Germer (1927) et qui fonde la microscopie électronique.

Pour la balle de tennis, $\lambda \approx 10^{-34} \text{ m}$ est inférieure de vingt ordres de grandeur à la taille d'un noyau (10^{-15} m) : aucun dispositif ne peut la mettre en évidence. Le caractère ondulatoire n'est donc perceptible que pour des objets de très faible masse — c'est la raison pour laquelle la mécanique classique reste valable à notre échelle.

Exercice 2 — Validation de quadruplets (n, l, m, s)

Rappel de cours — conditions à vérifier dans l'ordre(1) n entier ≥ 1 ; (2) $0 \leq l \leq n - 1$; (3) $-l \leq m \leq +l$; (4) $s = \pm 1/2$.

Un seul manquement suffit à rejeter le quadruplet.

Quadruplet (n, l, m, s)	Autorisé ?	Justification
(2, 1, -1, +1/2)	Oui	$n = 2, l = 1 \leq 1, m = -1$ compris entre -1 et +1 : électron 2p
(3, 0, +1, -1/2)	Non	$l = 0$ impose $m = 0$; une orbitale s est unique et non orientée
(3, 2, +2, +1/2)	Oui	$l = 2 \leq 2$ et $m = +2$ compris entre -2 et +2 : électron 3d
(1, 1, 0, +1/2)	Non	l doit vérifier $l \leq n - 1 = 0$: la sous-couche 1p n'existe pas
(4, 3, -2, -1/2)	Oui	$l = 3 \leq 3$ et $-3 \leq m = -2 \leq +3$: électron 4f
(2, 0, 0, +1)	Non	le spin ne peut valoir que +1/2 ou -1/2

Méthode : vérifier les conditions dans l'ordre $n \rightarrow l \rightarrow m \rightarrow s$ permet d'identifier immédiatement la première règle violée, ce qui suffit pour justifier le rejet.

Sous-séquence 5.2 — Orbitales atomiques : formes et représentation

Exercice 3 — Identification des sous-couches

n	Valeurs de l	Sous-couches	Orbitales par sous-couche ($2l+1$)	Total orbitales (n^2)	e^- max ($2n^2$)
1	0	1s	1	1	2
2	0 ; 1	2s ; 2p	1 ; 3	4	8
3	0 ; 1 ; 2	3s ; 3p ; 3d	1 ; 3 ; 5	9	18
4	0 ; 1 ; 2 ; 3	4s ; 4p ; 4d ; 4f	1 ; 3 ; 5 ; 7	16	32

Contrôle de cohérence : la somme des $(2l + 1)$ sur toutes les valeurs de l vaut bien n^2 , et le nombre maximal d'électrons $2n^2$ découle du principe de Pauli (2 électrons par orbitale).

Exercice 4 — Représentation schématique des orbitales

Éléments attendus sur le schéma, dans un repère (x, y, z) :

Orbitale	Triplet (n, l, m)	Forme à représenter
1s	(1, 0, 0)	Sphère centrée sur le noyau, sans direction privilégiée
$2p_x, 2p_y, 2p_z$	(2, 1, -1) ; (2, 1, 0) ; (2, 1, +1)	Trois haltères bilobés identiques, orientés selon x, y et z, avec un plan nodal passant par le noyau
$3d_{z^2}$	(3, 2, 0)	Deux lobes selon z entourés d'un anneau dans le plan xy
$3d_{x^2-y^2}$	(3, 2, ± 2)	Quatre lobes dans le plan xy, dirigés selon les axes x et y

Précision importante : seule $2p_z$ correspond exactement à $m = 0$. Les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ comme $3d_{x^2-y^2}$, sont des combinaisons linéaires des fonctions $m = \pm 1$ (respectivement $m = \pm 2$) ; on les utilise parce qu'elles sont réelles et donc représentables dans l'espace.

Ne pas oublier de faire figurer les plans nodaux : une orbitale np possède un plan nodal, une orbitale nd en possède deux — leur nombre vaut ℓ .

Sous-séquence 5.3 — Règles de remplissage et configurations électroniques

Exercice 5 — Configurations électroniques d'atomes neutres

Rappel de cours

Remplissage selon Klechkowski : $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 4p\ldots$

La configuration abrégée remplace les couches internes par le gaz noble précédent.

Les électrons de valence sont ceux de la couche n la plus élevée, auxquels s'ajoute la sous-couche d en cours de remplissage pour les métaux de transition.

Élément	Z	Configuration complète	Abrégée	Électrons de valence
Li	3	$1s^2\ 2s^1$	$[\text{He}]\ 2s^1$	1 ($2s^1$)
C	6	$1s^2\ 2s^2\ 2p^2$	$[\text{He}]\ 2s^2\ 2p^2$	4 ($2s^2\ 2p^2$)
P	15	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$	$[\text{Ne}]\ 3s^2\ 3p^3$	5 ($3s^2\ 3p^3$)
Ca	20	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$	$[\text{Ar}]\ 4s^2$	2 ($4s^2$)
Cr	24	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^1$	$[\text{Ar}]\ 3d^5\ 4s^1$	6 ($3d^5\ 4s^1$)
Fe	26	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$	$[\text{Ar}]\ 3d^6\ 4s^2$	8 ($3d^6\ 4s^2$)
Cu	29	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$	$[\text{Ar}]\ 3d^{10}\ 4s^1$	11 ($3d^{10}\ 4s^1$)
Zn	30	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2$	$[\text{Ar}]\ 3d^{10}\ 4s^2$	2 ($4s^2$) — 3d saturée

Convention d'écriture : on classe par n croissant (3d avant 4s) même si le remplissage s'est fait dans l'ordre inverse. Les deux écritures sont acceptées, à condition d'être cohérent.

Exercice 6 — Configurations électroniques d'ions

Question 1 — Cations des blocs s et p

Na^+ (10 e^-) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6 = [\text{Ne}]$

Mg^{2+} (10 e^-) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6 = [\text{Ne}]$

Al^{3+} (10 e^-) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6 = [\text{Ne}]$

Question 2 — Anions

O^{2-} (10 e^-) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6 = [\text{Ne}]$

F^- (10 e^-) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6 = [\text{Ne}]$

Cl^- (18 e^-) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 = [\text{Ar}]$

Les cinq premiers ions sont isoélectroniques du néon : même configuration, mais rayons décroissants quand Z augmente ($\text{O}^{2-} > \text{F}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+}$), le noyau attirant d'autant plus fortement le même nuage électronique.

Question 3 — Ions de transition

Fe^{2+} (24 e^-) : $[\text{Ar}]\ 3d^6$ — les deux électrons $4s$ sont retirés en premier

Fe^{3+} (23 e^-) : $[\text{Ar}]\ 3d^5$

Cu^{2+} (27 e^-) : $[\text{Ar}]\ 3d^9$

La configuration $3d^5$ de Fe^{3+} , sous-couche exactement demi-remplie, explique la grande stabilité de cet ion et la prédominance du degré d'oxydation +III pour le fer.

Exercice 7 — Exceptions du chrome et du cuivre

Élément	Prévision de Klechkowski	Configuration réelle	Cause
Cr (Z = 24)	[Ar] $3d^4 4s^2$	[Ar] $3d^5 4s^1$	Sous-couche d exactement demi-remplie
Cu (Z = 29)	[Ar] $3d^9 4s^2$	[Ar] $3d^{10} 4s^1$	Sous-couche d totalement remplie

Question 3 — Origine de la stabilisation

Les niveaux 3d et 4s sont très proches en énergie : le transfert d'un électron 4s vers 3d coûte peu. En contrepartie, la configuration d^5 (cinq électrons célibataires de spins parallèles) ou d^{10} (sous-couche saturée) présente une distribution de charge sphérique et une énergie d'échange maximale, ce qui abaisse l'énergie totale du système. Le bilan est favorable, et c'est cette configuration qui est observée.

Ces exceptions ne remettent pas en cause la règle de Klechkowski : elles rappellent qu'elle est une règle empirique de remplissage, non une loi de classement énergétique absolu.

Exercice 8 — Quadruplets de l'électron périphérique

Élément	Configuration	Dernier électron placé	Quadruplet (n, l, m, s)
H (Z = 1)	$1s^1$	1s	(1, 0, 0, +1/2)
C (Z = 6)	$1s^2 2s^2 2p^2$	2 ^e électron 2p	(2, 1, 0, +1/2)
Na (Z = 11)	[Ne] $3s^1$	3s	(3, 0, 0, +1/2)
P (Z = 15)	[Ne] $3s^2 3p^3$	3 ^e électron 3p	(3, 1, +1, +1/2)

Cas du carbone : l'atome possède deux électrons 2p (et non trois). La règle de Hund impose de les placer dans deux orbitales différentes avec des spins parallèles ; en adoptant l'ordre conventionnel $m = -1, 0, +1$, le second occupe l'orbitale $m = 0$. Le choix de m reste conventionnel — les trois orbitales 2p sont dégénérées — mais le spin, lui, est nécessairement identique à celui du premier électron.

Même remarque pour le phosphore : ses trois électrons 3p occupent les trois orbitales $m = -1, 0, +1$ avec des spins parallèles ; le dernier placé est celui de $m = +1$.

Sous-séquence 5.4 — Tableau périodique, modèle de Slater et propriétés

Exercice 9 — Localisation dans le tableau périodique

Élément	Z	Configuration électronique	Période	Groupe	Bloc
Li	3	$1s^2 2s^1$	2	1	s
S	16	[Ne] $3s^2 3p^4$	3	16	p
Cr	24	[Ar] $3d^5 4s^1$	4	6	d
Br	35	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	4	17	p

Élément	Z	Configuration électronique	Période	Groupe	Bloc
Ba	56	[Xe] 6s ²	6	2	s

Méthode : la période est donnée par le n le plus élevé de la configuration ; le bloc par la sous-couche en cours de remplissage ; le groupe par le nombre d'électrons de valence (pour le bloc d, on additionne les électrons ns et $(n-1)d$: Cr $\rightarrow 5 + 1 =$ groupe 6).

Exercice 10 — Charge effective Z^* par les règles de Slater

Rappel de cours — méthode

- (1) Écrire la configuration en groupes de Slater : (1s) (2s,2p) (3s,3p) (3d) (4s,4p)...
- (2) Compter les électrons écrantants sans compter l'électron étudié.
- (3) Appliquer : même groupe 0,35 (0,30 pour 1s) ; groupe $(n-1)$ 0,85 ; groupes inférieurs 1,00. Puis $Z^* = Z - \sigma$.

Question 1 — Électron 2s du carbone ($Z = 6$; 1s² 2s² 2p²)

Groupe (2s,2p) : 4 e⁻ dont l'électron étudié $\rightarrow 3 \times 0,35 = 1,05$

Groupe (1s), couche $n-1$: $2 \times 0,85 = 1,70$

$\sigma = 1,05 + 1,70 = 2,75 \rightarrow Z^* = 6 - 2,75$

$Z^*(2s) = 3,25$

Question 2 — Électron 2p du carbone

Les règles de Slater regroupent ns et np dans un même groupe : le décompte est rigoureusement identique.

$Z^*(2p) = 3,25$

Question 3 — Électron 3p du chlore ($Z = 17$)

Groupe (3s,3p) : 7 e⁻ dont l'électron étudié $\rightarrow 6 \times 0,35 = 2,10$

Groupe (2s,2p), couche $n-1$: $8 \times 0,85 = 6,80$

Groupe (1s), couche $n-2$: $2 \times 1,00 = 2,00$

$\sigma = 2,10 + 6,80 + 2,00 = 10,90 \rightarrow Z^* = 17 - 10,90$

$Z^*(3p) = 6,10$

Question 4 — Électron 4s du potassium ($Z = 19$; [Ar] 4s¹)

Groupe (4s) : aucun autre électron $\rightarrow 0$

Groupe (3s,3p), couche $n-1$: $8 \times 0,85 = 6,80$

Groupes 1s, 2s, 2p, couches $n-2$ et au-delà : $10 \times 1,00 = 10,00$

$\sigma = 16,80 \rightarrow Z^* = 19 - 16,80$

$Z^*(4s) = 2,20$

Comparaison $Z^*(2s)$ et $Z^*(2p)$ du carbone

Le modèle de Slater leur attribue la même valeur, 3,25 : c'est l'une de ses limites. En réalité, l'orbitale 2s pénètre davantage au voisinage du noyau que la 2p, elle est donc moins écrantée et son électron perçoit une charge effective légèrement supérieure — d'où $E(2s) < E(2p)$ et la levée de dégénérescence observée dans les atomes polyélectroniques.

Exercice 11 — Évolution des propriétés périodiques

Valeurs caractéristiques à reporter sur les trois courbes (les ordres de grandeur suffisent, l'essentiel étant la tendance et sa justification) :

Courbe	Extrémités	Tendance	Justification
Rayon atomique, période 3 (Na → Ar)	Na $\approx$ 186 pm → Cl $\approx$ 99 pm	Décroissance régulière	n reste égal à 3, mais Z^* augmente de 0,65 par élément : le nuage est contracté
Énergie d'ionisation, période 2 (Li → Ne)	Li $\approx$ 520 → Ne $\approx$ 2081 kJ·mol ⁻¹	Croissance globale, avec deux décrochements	Z^* croissant et rayon décroissant ; Be > B (2p moins lié que 2s) et N > O (répulsion de la première paire 2p appariée)
Rayon atomique, groupe 1 (Li → Cs)	Li $\approx$ 152 pm → Cs $\approx$ 265 pm	Croissance	Une couche supplémentaire à chaque période ; l'écrantage compense la hausse de Z

Les deux anomalies de la période 2 sont attendues dans la justification : ce sont elles qui montrent que l'énergie d'ionisation dépend de la sous-couche concernée et pas seulement de Z^* .

Exercice 12 — Analyse périodique d'un cas

Question 1 — Plus grand rayon atomique

- K > Na : même groupe, mais K possède une couche de plus ($n = 4$ contre 3) ; dans un groupe, le rayon augmente vers le bas.
- Li > F : même période ($n = 2$), mais Z^* est bien plus faible pour Li ($\approx 1,30$) que pour F ($\approx 5,20$) ; le nuage de F est fortement contracté.

Question 2 — Plus grande énergie d'ionisation

- Mg > Al : contre-exemple apparent à la règle de croissance le long d'une période. Mg perd un électron 3s d'une sous-couche saturée, tandis qu'Al perd un électron 3p, plus haut en énergie et mieux écranté ($E_I \approx 738$ contre 578 kJ·mol⁻¹).
- Cl > Br : même groupe, Cl a un rayon plus petit et son électron périphérique est plus proche du noyau, donc plus difficile à arracher.

Question 3 — Plus grande électronégativité

- N > C : même période, Z^* plus élevé pour N ($\chi \approx 3,04$ contre 2,55 sur l'échelle de Pauling).
- O > S : même groupe, O est plus petit et attire davantage le doublet de liaison ($\chi \approx 3,44$ contre 2,58).

Règle de synthèse : les deux paramètres à invoquer sont toujours les mêmes — la charge effective Z^* (variation le long d'une période) et le nombre de couches (variation dans un groupe). Les exceptions proviennent des sous-couches saturées ou demi-remplies.

Annexe — Méthodes générales à retenir

1. Valider un quadruplet dans l'ordre $n \rightarrow \ell \rightarrow m \rightarrow s$; la première condition violée suffit à justifier le rejet.
2. Nombre d'orbitales : $2\ell + 1$ par sous-couche, n^2 par couche ; nombre maximal d'électrons : $2n^2$.
3. Établir une configuration par Klechkowski, puis la réécrire par n croissant ; ne pas oublier les deux exceptions Cr et Cu.

4. Pour un cation de transition, retirer d'abord les électrons ns, ensuite les $(n-1)d$.
5. Slater : constituer les groupes, ne jamais compter l'électron étudié, appliquer 0,35 / 0,85 / 1,00 selon la couche.
6. Toute prévision de propriété périodique se justifie par deux arguments seulement : la charge effective Z^* et le nombre de couches occupées.